

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number.: 2002-146015

(43)Date of publication of application : 22.05.2002

(51)Int.Cl. C08G 73/06
C08J 5/18
H01B 1/06
H01M 8/02
H01M 8/10
// C08L 79:04

(21)Application number : 2000-348324

(71)Applicant : TOYOBO CO LTD

(22)Date of filing : 15.11.2000

(72)Inventor : NAKAO JUNKO
SAKAGUCHI YOSHIMITSU
KITAMURA KOTA
TAKASE SATOSHI
HAMAMOTO SHIRO
TACHIMORI HIROSHI

(54) ION-CONDUCTIVE POLYAZOLE CONTAINING PHOSPHONIC ACID GROUP

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a polymer electrolyte having not only good durable stability but also excellent ionic conductivity by introducing phosphonic acid groups expected to have high heat resistance into a polymer which skeleton itself has high heat resistance.

SOLUTION: This polyazole compound containing phosphonic acid groups is characterized by having a conductivity of ≥ 0.001 [S/cm] determined by measuring an alternating current impedance of 10,000 Hz at 80° C and 95%RH, having a 3 wt.% loss temperature of $\geq 400^\circ$ C based on the weight of a sample reaching 200° C on the measurement of TGA, having an average mol.wt. of 1,000 to 1,000,000, and when plural repeating units are contained, they are mainly randomly and/or alternately binding to each other.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2002-146015
(P2002-146015A)

(43) 公開日 平成14年5月22日 (2002.5.22)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 G 73/06		C 0 8 G 73/06	4 F 0 7 1
C 0 8 J 5/18		C 0 8 J 5/18	4 J 0 4 3
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A 5 G 3 0 1
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 5 H 0 2 6
	8/10	8/10	

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願2000-348324 (P2000-348324)	(71) 出願人	000003160 東洋紡績株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号
(22) 出願日	平成12年11月15日 (2000.11.15)	(72) 発明者	中尾 淳子 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	坂口 佳充 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内
		(72) 発明者	北村 幸太 滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡 績株式会社総合研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 イオン伝導性ホスホン酸含有ポリアゾール

(57) 【要約】

【課題】 耐熱性が高いことが期待されるホスホン酸基をポリマー骨格自体の耐熱性が高いポリマーに導入することにより、耐久安定性だけでなくイオン伝導性にも優れた高分子電解質を得ることにある。

【解決手段】 TGA測定における200℃昇温時点での試料重量を基準にしたときの3%重量減少温度が400℃以上であり、80℃、95%RHにおける10,000Hzの交流インピーダンスを測定して求められる導電率が0.001[S/cm]以上であり、平均分子量が1,000から1,000,000の間にあり、繰り返し単位が複数の場合主としてランダムおよび/または交互的に結合していることを特徴とするホスホン酸含有ポリアゾール化合物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 80℃、95%RHにおける10,000Hzの交流インピーダンスを測定して求められる導電率が0.001[S/cm]以上であり、TGA測定における200℃昇温時点での試料重量を基準にしたときの3%重量減少温度が400℃以上であり、平均分子量が1,000から1,000,000の間にあり、繰り返し単位が複数の場合主としてランダムおよび/または交互的に結合していることを特徴とするホスホン酸含有ポリアゾール化合物。

【請求項2】 80℃、95%RHにおける10,000Hzの交流インピーダンスを測定して求められる導電率が0.01[S/cm]以上であり、主鎖構造が主にポリオキサゾール骨格からなることを特徴とする請求項1に記載の化合物。

【請求項3】 請求項1乃至2のいずれかに記載の化合物を主成分とすることを特徴とする成形物。

【請求項4】 請求項1乃至3のいずれかに記載の化合物を主成分とすることを特徴とする膜。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高分子電解質膜として有用なホスホン酸含有ポリアゾール化合物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】液体電解質のかわりに高分子固体電解質をイオン伝導体として用いる電気化学的装置の例として、水電解槽や燃料電池を上げることができる。これらに用いられる高分子膜は、カチオン交換膜としてプロトン導電率とともに化学的、熱的、電気化学的および力学的に十分安定なものでなくてはならない。このため、長期にわたり使用できるものとしては、主に米デュポン社製の「ナフィオン（登録商標）」を代表例とするパーフルオロカーボンスルホン酸膜が使用されてきた。しかしながら、100℃を越える条件で運転しようすると、膜の含水率が急激に落ちるほか、膜の軟化も顕著となる。このため、将来が期待されるメタノールを燃料とする燃料電池においては、膜内のメタノール透過による性能低下がおり、十分な性能を発揮することはできない。また、現在主に検討されている水を燃料として80℃付近で運転する燃料電池においても、膜のコストが高すぎるものが燃料電池技術の確立の障害として指摘されている。

【0003】このような欠点を克服するため、非フッ素系ポリマーにスルホン酸基を導入した高分子電解質膜が種々検討されている。例えば、ポリアリールエーテルスルホン酸をスルホン化したもの（Journal of Membrane Science, 83, 211(1993)）、ポリエーテルエーテルケトン

を導入されたスルホン酸基は酸または熱により脱スルホン酸反応が起こりやすく、燃料電池用電解膜として使用するには耐久性が十分であるとは言えない。

【0004】一方、スルホン酸基よりは耐熱性に優れる可能性があるホスホン酸含有の芳香族ポリマーについて、高分子電解質の観点から着目したものはあまりみられない。たとえば、USP5,498,784号において、4,4'-(2,2,2-トリフルオロ-1-(トリフルオロメチル)エチリデン)ビス(2-アミノフェノール)からなるポリベンズオキサゾールにおいて、ジカルボン酸成分の5%~50%を3,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸とするポリマーが報告されているが、溶解性の良さと複合材料としての可能性に着目しているが、電池用途の高分子電解質としては考慮されることはなかった。実際、このポリマーはアルコール溶解性が特徴であり、メタノールを燃料とする燃料電池用の電解質膜と使用することに適さないことは明白である。また、イオン伝導性も低い値しか示さない。他に、特開平11-286545号では、3,5-ジカルボキシフェニルホスホン酸を始めとする含リンポリアミド共重合体が報告されているが、これもその耐熱性に着目した性質しか調べられていない。このポリマーは燃料電池として使用される酸性化条件では、加水分解が起こり電解質膜として使用することはできない。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、これまで高分子電解質として検討されてきたスルホン酸基のかわり、より耐熱性が高いことが期待されるホスホン酸基をポリマー骨格自体の耐熱性が高いポリマーに導入することにより、耐久安定性だけでなくイオン伝導性にも優れた高分子電解質を得ることにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、ホスホン酸を含有するポリアゾール類において、優れた耐熱性とイオン伝導性を示す高分子電解質を得るに至った。

【0007】すなわち本発明は、80℃、95%RHにおける10,000Hzの交流インピーダンスを測定して求められる導電率が0.001[S/cm]以上であり、TGA測定における200℃昇温時点での試料重量を基準にしたときの3%重量減少温度が400℃以上であり、平均分子量が1,000から1,000,000の間にあり、繰り返し単位が複数の場合主としてランダムおよび/または交互的に結合していることを特徴とするホスホン酸含有ポリアゾール化合物である。本発明の中で、80℃、95%RHにおける10,000Hzの交流インピーダンスを測定して求められる導電率が0.01[S/cm]以上であり、TGA測定における200℃昇温時点での試料重量を基準にしたときの3%重量減少温度が400℃以上であり、主鎖構造が主にポリオ

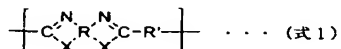
キサゾール骨格からなる場合は、特に優れた性能を示す。本発明の成形物とは、高分子化合物の成形方法と同様に処理して得られるものである、即ち重合溶液又は単離したポリマーから押し出し、紡糸、圧延、キャストなどの任意の方法で繊維やフィルムに成形したものである。本発明はこれらの化合物を主成分とすることを特徴とする成形物であり、繊維、フィルム、シート状物などに加工することができ、特に膜にすることにより、特に効果的な性能が発揮される。

【0008】

【発明の実施の形態】以下本発明について詳細に説明する。本発明でいうホスホン酸含有ポリアゾール化合物とはホスホン酸基を含有する芳香族系のポリオキサゾール類、ポリチアゾール類、ポリイミダゾール類およびそれらが混在する組成物や共重合体をさす。一般的には下記式のような繰り返し単位構造で示すことができる。

【0009】

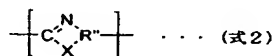
【化1】



(但し、一般式1において、Rはアゾール環を形成できる4価の芳香族基を示し、XはO、S、またはNHを表す。R'は二価の芳香族基、脂肪族基または脂環族基を示し、R'のすべてまたは一部にホスホン酸基を有している。R、R'はいずれも単環であっても、複数の芳香環の結合体、あるいは縮合環であってもよく、ホスホン酸以外の安定な置換基を有していても良い。また、R、R'の芳香環中にN、S、O等が存在するヘテロ環構造を有していてもかまわない)

【0010】また、一般式1とともに下記式で示すような繰り返し単位を含んでも良い。

【化2】



(ここでXはO、S、またはNHを表し、R'はアゾール環を形成できる三価の芳香族基を示す。)

【0011】上記一般式1で示す本発明のホスホン酸含有ポリアゾール化合物を合成する経路は特に限定されないが、通常は式中Rで示すアゾール環を形成できる4価の芳香族基単位を形成する芳香族ジアミンジオール、芳香族ジアミンジチオール、芳香族テトラミンおよびそれらの誘導体から選ばれる化合物と、R'で示す二価基を形成するジカルボン酸およびその誘導体から選ばれる化合物の反応により合成することができる。その際、使用するジカルボン酸の中にホスホン酸を含有するジカルボン酸を使用することで、得られるポリアゾール中にホスホン酸基を導入することができる。

【0012】芳香族ジアミンジオール、芳香族ジアミンジチオール、芳香族テトラミンの具体例としては、2、5-ジヒドロキシパラフェニレンジアミン、4、6-ジ

ヒドロキシメタフェニレンジアミン、2、5-ジアミノ-1、4-ベンゼンジチオール、4、6-ジアミノ-1、3-ベンゼンジチオール、2、5-ジアミノ-3、6-ジメチル-1、4-ベンゼンジチオール、1、2、4、6-テトラアミノベンゼン、3、3'-ジヒドロキシベンジジン、3、3'-ジアミノ-4、4'-ジフェニルベンゼンジチオール、3、3'-ジジメチルカプトベンジジン、3、3'-ジアミノ-4、4'-ジフェニルベンゼンジチオール、3、3'-ジアミノベンジジン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェニル)エーテル、ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニルフェニル)エーテル、3、3'、4、4'-テトラアミノジフェニルエーテル、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェニル)スルホン、ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニルフェニル)スルホン、3、3'、4、4'-テトラアミノジフェニルスルホン、2、2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)プロパン、2、2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2、2-ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェニル)プロパン、2、2-ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニルフェニル)プロパン、2、2-ビス(3、4-ジアミノフェニル)プロパン、2、2-ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2、2-ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2、2-ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2、2-ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェニルフェニル)ヘキサフルオロプロパン、2、2-ビス(3、4-ジアミノフェニル)ヘキサフルオロプロパン、ビス(4-アミノ-3-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、ビス(3-アミノ-4-ヒドロキシフェノキシ)ベンゼン、ビス(4-アミノ-3-メルカプトフェノキシ)ベンゼン、ビス(3-アミノ-4-メルカプトフェノキシ)ベンゼン等が挙げられるがこれらに限定されることはない。また、これらの化合物を同時に複数使用することもできる。これらの芳香族ジアミンジオール、芳香族ジアミンジチオールは、必要に応じて塩酸、硫酸、リン酸などの酸との塩でもあってもよく、塩化す(II)や亜リン酸化合物など公知の酸化防止剤を含んでもよい。

【0013】ホスホン酸含有ジカルボン酸の具体例としては、例えば、2、5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、3、5-ジカルボキシフェニルホスホン酸、2、5-ビスホスホノテレフタル酸、などのホスホン酸含有ジカルボン酸及びこれらの誘導体を挙げることができる

が、これらに限定されることはない。ホスホン酸含有ジカルボン酸はそれら単独だけでなく、ホスホン酸を含有しないジカルボン酸とともに共重合の形で導入することができる。ホスホン酸含有ジカルボン酸とともに使用できるジカルボン酸例としては、テレフタル酸、イソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、ビフェニルジカルボン酸、ターフェニルジカルボン酸、2, 2-ビス(4-カルボキシフェニル)ヘキサフルオロプロパン等ポリエステル原料として報告されている一般的なジカルボン酸を使用することができ、ここで例示したものに限定されるものではない。ホスホン酸含有ジカルボン酸とともにホスホン酸を含有しないジカルボン酸を使用する場合、ホスホン酸の効果を明確にするために、ホスホン酸含有ジカルボン酸は全ジカルボン酸中の20モル%以上であることが好ましいが、際だった効果を引き出すために50モル%以上であることがさらに好ましい。ホスホン酸基を含有するジカルボン酸の純度は特に制限されるものではないが、97%以上が好ましく、98%以上がより好ましい。ホスホン酸基を含有するジカルボン酸を原料として重合されたポリアゾールは、ホスホン酸基を含有しないジカルボン酸を用いた場合に比べて、重合度が低くなる傾向が見られるため、ホスホン酸基を含有するジカルボン酸はできるだけ純度が高いものを用いることが好ましい。

【0014】上記一般式2で示すポリアゾール単位を導入する経路は特に限定されないが、通常は式中Rで示すアゾール環を形成できる三価の芳香族基単位を形成するオルト位にアミノ基を2個持つ芳香族カルボン酸、オルト位の関係でアミノ基とヒドロキシル基を持つ芳香族カルボン酸、オルト位の関係でアミノ基とメルカプト基を持つ芳香族カルボン酸およびそれらの誘導体から選ばれる化合物の重合により得ることができる。

【0015】これらのホスホン酸含有ポリアゾール化合物を合成する手法は、特に限定されないが、J.F.Wolf, Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, 2nd Ed., Vol. 11, P. 601(1988)に記載されるようなポリリン酸を溶媒とする脱水、環化重合により合成することができる。また、ポリリン酸のかわりにメタンスルホン酸/五酸化リン混合溶媒系もちいた同様の機構による重合を適用することもできる。他に、適当な有機溶媒中や混合モノマー融体の反応でポリアミド構造などの前駆体ポリマーとしておき、その後の適当な熱処理などによる環化反応で目的のポリアゾール構造に変換する方法なども使用することができる。熱安定性の高いポリマーを合成するには、一般によく使用されるポリリン酸を用いた重合が好ましい。しかしながら、従来報告されているような長時間をかけた重合では、ホスホン酸含有モノマーを含む系では、得られたポリマーの熱安定性が低下してしまう恐れがある。このため、本発明では、重合時

間は個々のモノマーの組み合わせにより最適な時間があるので一概には規定できないが、重合時間を効果的に短くすることが好ましい。このことにより、ホスホン酸基量が多いポリマーも熱安定性の高い状態で得ることができる。これらのホスホン酸基含有ポリアゾールの分子量は特に限定されるものではないが、1,000から1,000,000であることが好ましい。低すぎると、良好な成形物を得ることが困難になる。また、繰り返し単位が複数の場合主としてランダムおよび/または交互的に結合していることで、高分子電解質膜として安定した性能を示す特徴を持つ。

【0016】本発明のホスホン酸基含有ポリアゾールは、重合溶液又は単離したポリマーから押し出し、紡糸、圧延、キャストなど任意の方法で繊維やフィルムに成形することができる。中でも適当な溶媒に溶解した溶液から成形することが好ましい。溶解する溶媒としては、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン、ヘキサメチルホスホンアミドなど非プロトン極性溶媒や、ポリリン酸、メタンスルホン酸、硫酸、トリフルオロ酢酸などの強酸から適切なものを選ぶことができるがこれらに限定されるものではない。これらの溶媒は、可能な範囲で複数を混合して使用してもよい。また、溶解性を向上させる手段として、臭化リチウム、塩化リチウム、塩化アルミニウムなどのルイス酸を有機溶媒に添加したものを溶媒としてもよい。溶液中のポリマー濃度は0.1~30重量%の範囲であることが好ましい。低すぎると成形性が悪化し、高すぎると加工性が悪化する。

【0017】溶液から成形体を得る方法は公知の方法を用いることができる。例えば加熱、減圧乾燥、ポリマーを溶解する溶媒と混和できるポリマー非溶媒への浸漬などによって、溶媒を除去しホスホン酸基含有ポリアゾール化合物の成形体を得ることができる。溶媒が有機溶媒の場合は、加熱又は減圧乾燥で溶媒を留去させることが好ましい。溶媒が強酸の場合には、水、メタノール、アセトンなどに浸漬することが好ましい。この際、必要に応じて他のポリマーと複合された形で繊維やフィルムに成型することもできる。溶解性挙動が類似するポリベンザゾール系ポリマーと組み合わせると、良好な成形をするのに都合がよい。

【0018】本発明のホスホン酸基含有ポリアゾール化合物を主成分とする膜を成形する好ましい方法は、溶液からのキャストである。キャストした溶液から前記のように溶媒を除去してホスホン酸基含有ポリアゾールの膜を得ることができる。溶媒の除去は、乾燥することが膜の均一性からは好ましい。また、ポリマーや溶媒の分解や変質をさけるため、減圧下でできるだけ低い温度で乾燥することが好ましい。キャストする基板には、ガラス板やテフロン(登録商標)板などを用いることができ

る。溶液の粘度が高い場合には、基板や溶液を加熱して高温でキャストすると溶液の粘度が低下して容易にキャストすることができる。キャストする際の溶液の厚みは特に制限されないが、10～1,000 μm であることが好ましい。薄すぎると膜としての形態を保てなくなり、厚すぎると不均一な膜ができやすくなる。より好ましくは100～500 μm である。溶液のキャスト厚を制御する方法は公知の方法を用いることができる。例えば、アプリケーション、ドクターブレードなどを用いて一定の厚みにしたり、ガラスシャーレなどを用いてキャスト面積を一定にして溶液の量や濃度で厚みを制御することができる。キャストした溶液は、溶媒の除去速度を調整することでより均一な膜を得ることができる。例えば、加熱する場合には最初の段階では低温にして蒸発速度を下げたりすることができる。また、水などの非溶媒に浸漬する場合には、溶液を空気中や不活性ガス中に適当な時間放置しておくなどしてポリマーの凝固速度を調整することができる。本発明の膜は目的に応じて任意の膜厚にすることができるが、イオン伝導性の面からではできるだけ薄いことが好ましい。具体的には200 μm 以下であることが好ましく、50 μm 以下であることがさらに好ましく、20 μm 以下であることが最も好ましい。

【0019】本発明のホスホン酸基含有ポリアゾールポリマーは、フィルム、膜状にして燃料電池などのイオン交換膜として使用するのに適している。さらに、本発明のポリマー構造を主成分にすることにより、本発明のイオン交換膜と電極との接合体を作製するときのバインダー樹脂として利用することもできる。本発明のホスホン酸含有ポリオキサゾールポリマーは、測定の具体的方法は後に述べるが80℃、95%RHにおける10,000Hzの交流インピーダンスを測定して求められる導電率が0.001[S/cm]以上でありTGA測定における3%重量減少温度が400℃以上であることを特徴としているが、同条件で測定した導電率が0.01[S/cm]以上でありTGA測定における3%重量減少温度が400℃以上でありさらに主鎖構造が主にポリオキサゾール骨格からなる場合が特に好ましい。仮に、これまで述べてきたようなホスホン酸基を含むポリアゾール構造に含まれるものであり、TGA測定における3%重量減少温度が400℃以上であっても、80℃、95%RHにおける10,000Hzの交流インピーダンスを測定して求められる導電率が0.001[S/cm]未満しか示さないものでは、高温時における保水性が本発明のポリマーに比べて劣ることもあり、本発明の目的を達成することはできない。また、仮に、これまで述べてきたようなホスホン酸基を含むポリアゾール構造に含まれるものであり、80℃、95%RHにおける10,000Hzの交流インピーダンスを測定して求められる導電率が0.001[S/cm]以上であっても、TGA

測定における3%重量減少温度が400℃未満しか示さないものでは、高温時における耐久安定性が本発明のポリマーに比べて劣ることもあり、本発明の目的を達成することはできない。

【0020】本発明のホスホン酸含有ポリアゾールポリマーは、測定の具体的方法は後に述べるがTGA測定における200℃昇温時点の試料重量を基準にしたときの3%重量減少温度が400℃以上であることを特徴としているが、好ましくは同条件で測定した3%重量減少温度が420℃以上である。さらに好ましくは同条件で測定した3%重量減少温度が450℃以上である。仮に、これまで述べてきたようなホスホン酸基を含むポリアゾール構造に含まれるものであっても、TGA測定における200℃昇温時点の試料重量を基準にしたときの3%重量減少温度が400℃未満しか示さないものでは、高温時における耐久安定性が本発明のポリマーに比べて劣るので本発明の目的を達成することはできない。

【0021】また、本発明による膜は、耐溶剤性、機械的特性に優れている。例えば、耐溶剤性では酸性水溶液中での膨潤も少なく、機械的特性では膜厚の薄い状態でも膜の取り扱いで破断などの心配がないものである。

【0022】

【実施例】以下本発明を実施例を用いて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されることはない。なお、各種測定は次のように行った。

TGA測定：TGA測定は島津製作所製TGA-50を用い、試料約5mgについてアルゴン雰囲気下で測定した。昇温は、10℃/分で100℃にした後30分100℃で保持して試料中の水分を除去した後、10℃/分で600℃まで測定した。200℃昇温時点の試料重量を基準にその3%が減量した時点の温度を3%重量減少温度と定義する。

イオン伝導性測定：自作測定用プローブ（テフロン製）上で短冊状膜試料の表面に白金線（直径：0.2mm）を押しあて、80℃95%RHの恒温・恒湿オープン（株）ナガノ科学機械製作所、LH-20-01）中に試料を保持し、白金線間の10KHzにおける交流インピーダンスをSOLARTRON社1250FREQUENCY RESPONSE ANALYSERにより測定した。極間距離を変化させて測定し、極間距離と抵抗測定値をプロットした勾配から以下の式により膜と白金線間の接触抵抗をキャンセルした導電率を算出した。

導電率[S/cm] = 1 / 膜幅[cm] × 膜厚[cm] × 抵抗極間勾配[Ω/cm]

ポリマー対数粘度：溶媒として硫酸もしくはメタンスルホン酸を用いてオストワルド粘度計を用いて測定した。硫酸を用いる場合は、0.5g/dlの硫酸溶液について30℃で測定した。また、メタンスルホン酸を用いる場合は、0.05g/dlのメタンスルホン酸溶液につ

いて25℃で測定した。IR測定：分光器にBiorad社FTS-40、顕微鏡にBiorad社UMA-300Aを用いた顕微透過法により測定した。

【0023】実施例1

3, 3', 4, 4'-テトラアミノジフェニルスルホン (略号: T A S) 1.830g (6.575×10^{-3} mole)、3, 5-ジカルボキシフェニルホスホン酸 (略号: D C P、純度99%) 1.618g (6.575×10^{-3} mole)、ポリリン酸 (五酸化リン含量75%) 20.48g、五酸化リン16.41gを重合容器に量り取る。窒素を流し、オイルバス上ゆっくり攪拌しながら100℃まで昇温する。100℃で1時間保持した後、155℃に昇温して1時間、210℃に昇温して5時間重合した。重合終了後放冷し、水を加えて重合物を取り出し、家庭用ミキサーを用いてpH試験紙中性になるまで水洗を繰り返した。得られたポリマーは80℃で終夜減圧乾燥した。得られた硫酸溶液によるポリマーの対数粘度は、1.20を示した。ポリマー300mgとメタンスルホン酸2.5mlを室温で攪拌し、均一溶液とした。ホットプレート上でガラス板上に約180mm厚に流延し、1時間室温で放置した後、水中にガラス板を浸した。水を時々交換し、数日水浸漬を続ける。フィルムを取り出し、周りを固定して収縮を押さえながら風乾した。最後に減圧乾燥機により80℃終夜乾燥して、イオン伝導性測定用フィルムを作製した。得られたフィルムのTGA測定を行うと3%重量減少温度は490℃であった。80℃95%RHにおけるイオン伝導度は0.030 S/cmを示し、測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保った。

【0024】実施例2

実施例1において、ジカルボン酸成分として70:30 (モル比)の混合比でD C Pとテレフタル酸 (略号: T P A) に変えて、合計で (6.575×10^{-3} mole) になるようにして仕込む以外は、実施例1と同様にして重合および各種測定を行った。ポリマーの対数粘度は0.92、3%重量減少温度は452℃、イオン伝導度は0.011 S/cmを示し、測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保った。ポリマーのIRスペクトルを図1に示す。

【0025】比較例1

3, 3' ジヒドロキシベンジジン (略号: H A B) 1.860g (8.602×10^{-3} mole)、2, 5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸モノナトリウム (略号: S T A) 2.307g (8.602×10^{-3} mole)、ポリリン酸 (五酸化リン含量75%) 24.98g、五酸化リン20.02gを重合容器に量り取る。窒素を流し、オイルバス上ゆっくり攪拌しながら100℃まで昇温する。100℃で1時間保持した後、155℃に昇温して1時間、210℃に昇温して4時間重合した。重合終了後放冷し、水を加えて重合物を取り出し、家庭用ミキサーを用いてpH試験紙中性になるまで水洗を繰り返した。得られたポリマーは80℃で終夜減圧乾燥し

た。得られたポリマーの硫酸溶液による対数粘度は、0.87を示した。合成したポリマー試料0.12gにメタンスルホン酸1.8gを加えて、数時間マグネティックスターラーで攪拌して溶解し、ポリ { (ベンゾ [1, 2-d: 5, 4-d'] ビスオキサゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン } の1wt%メタンスルホン酸ドープ (固有粘度=24dl/g) を3g加えて、さらに数時間攪拌し均一溶液とした。ホットプレート上でガラス板上に約180mm厚に流延し、1時間室温で放置した後、水中にガラス板を浸した。水を時々交換し、数日水浸漬を続ける。フィルムを取り出し、周りを固定して収縮を押さえながら風乾した。最後に減圧乾燥機により80℃終夜乾燥することでイオン伝導性測定用フィルムを作製した。80℃95%RHにおけるイオン伝導度は0.112 S/cmを示し、測定イオン伝導度は徐々に低下した。得られたフィルムのTGA測定を行うと3%重量減少温度は393℃であった。

【0026】実施例3

200mlガラス製セパラブルフラスコに、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 (略号: D A R) 9.063g (4.254×10^{-2} mole)、D C P (純度99%) 10.469g (4.254×10^{-2} mole)、ポリリン酸 (五酸化リン含量84%) 43.86g、五酸化リン14.49gを秤量し、窒素気流下70℃で0.5時間、120℃で5時間、140℃で19時間、165℃で19時間、190℃で5時間の順に攪拌しながらオイルバス中で加熱すると、黄色半透明の堅いゴム状のドープが得られた。ドープはイオン交換水中に投入し、pH試験紙中性になるまで水洗を繰り返した。得られたポリマーは80℃で終夜減圧乾燥した。得られたポリマーのメタンスルホン酸溶液による対数粘度は、1.43dl/gを示した。ポリマーのIRスペクトルを図2に示す。ポリマー0.08gをメタンスルホン酸2.0mlに室温で溶解した。そこに、ポリ { (ベンゾ [1, 2-d: 5, 4-d'] ビスオキサゾール-2, 6-ジイル) -1, 4-フェニレン } の1wt%ポリリン酸溶液 (五酸化リン含量84%) 2.00gを加えてさらに室温で攪拌して均一溶液を得た。溶液はガラス板上に約180μmの厚みに流延し10分間そのまま放置した後、水中にガラス板を浸した。水を時々交換し、数日水浸漬を続けた。フィルムを取り出し、周りを固定して収縮を押さえながら風乾した。最後に減圧乾燥機により80℃終夜乾燥して、イオン伝導性測定用フィルムを作製した。得られたフィルムのTGA測定を行うと3%重量減少温度は443℃であった。80℃95%RHにおけるイオン伝導度は0.053 S/cmを示し、測定イオン伝導度は長期にわたり安定した性能を保った。

【0027】比較例2

200mlガラス製セパラブルフラスコに、4, 6-ジアミノレゾルシノール二塩酸塩 (略号: D A R) 2.4

11

12 g ($1.132 \times 10^{-2} \text{ mol}$)、3,5-ジカルボキシベンゼンスルホン酸モノナトリウム (略号: S1A) 3.036 g ($1.132 \times 10^{-2} \text{ mol}$)、ポリリン酸 (五酸化リン含量84%) 43.86 g、五酸化リン14.97 gを秤量し、窒素気流下70℃で30分、120℃で3時間、140℃で18時間、190℃で9時間の順に攪拌しながらオイルバス中で加熱すると、黄色半透明のやや曳糸性のあるややゴム状のドープが得られた。ドープはイオン交換水中に投入し、pH試験紙中性になるまで水洗を繰り返した。得られたポリマーは80℃で終夜減圧乾燥した。得られたポリマーのメタンスルホン酸溶液による対数粘度は、0.45 dl/gを示した。ポリマー0.08 gをメタンスルホン酸2.0 mlに室温で溶解した。そこに、対数粘度が2.0 dl/gのポリ [(ベンゾ [1,2-d:5,4-d'] ビスオキサゾール-2,6-ジイル)-1,4-フェニレン] の1 wt %ポリリン酸溶液 (五酸化リン含

12

量84%) 2.00 gを加えてさらに室温で攪拌して均一溶液を得た。溶液はガラス板上に約180 μmの厚みに流延し10分間そのまま放置した後、水中にガラス板を浸した。水を時々交換し、数日水浸漬を続けた。フィルムを取り出し、周りを固定して収縮を押さえながら風乾した。最後に減圧乾燥機により80℃終夜乾燥してフィルムを作製した。得られたフィルムのTGA測定を行うと3%重量減少温度は377℃であった。80℃95% RHにおけるイオン伝導度は0.180 S/cmを示し、測定イオン伝導度は徐々に低下した。

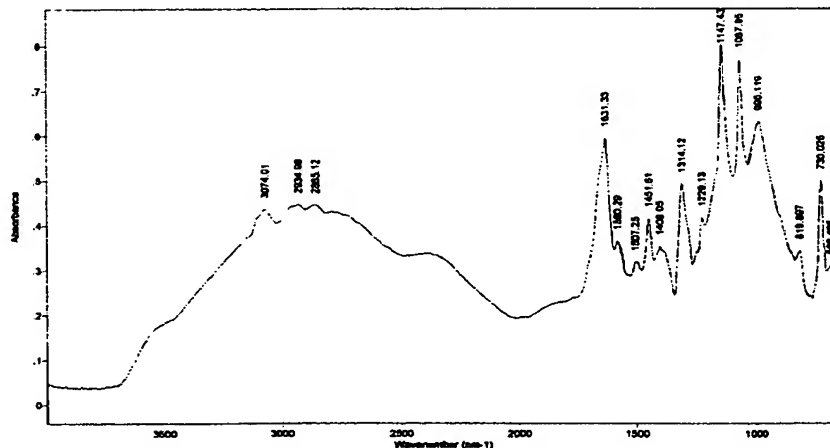
【0028】

【発明の効果】本発明のポリマーにより、耐熱性、イオン伝導性に優れ、燃料電池などの高分子電解質としても際立った耐久性を示す材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】TAS、DCP及びTPAから合成されたホスホン酸含有ポリベンズイミダゾールのIRスペクトル

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

// C 0 8 L 79:04

C 0 8 L 79:04

(72)発明者 高瀬 敏

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 濱本 史朗

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

(72)発明者 館盛 寛

滋賀県大津市堅田二丁目1番1号 東洋紡
績株式会社総合研究所内

F ターム(参考) 4F071 AA60 AA81 AA83 AF02 AF13
AF37 AF37Y AF45 AF45Y
BA02 BB02 BC01
4J043 PA02 PA08 PA10 QB34 QB35
QB41 RA42 RA52 RA57 SA06
SA08 SA71 SA83 SB01 SB03
TA12 TA79 TB01 TB03 UA121
UA122 UA131 UA132 UA142
UA262 UB021 UB061 UB062
UB121 UB122 UB301 UB302
VA011 VA012 VA041 VA042
VA061 VA062 VA081 VA082
XA03 XA19 ZA12 ZA15 ZA17
ZA31 ZA44 ZB14
5G301 CA30 CD01
5H026 AA06 CX05 EE18 HH00 HH05
HH06 HH08